

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3537433 A1

⑤1 Int. Cl. 4:
C 09 J 7/02
G 09 F 3/10

②1 Aktenzeichen: P 35 37 433.0
②2 Anmeldetag: 21. 10. 85
④3 Offenlegungstag: 9. 10. 86

DE 3537433 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

08.04.85 JP U 51157/85

⑦1 Anmelder:

Nichiban Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

May, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

⑦2 Erfinder:

Miyasaka, Hiroyasu, Tanashi, Tokio/Tokyo, JP;
Kitazaki, Yasuaki, Iruma, Saitama, JP; Matsuda,
Tetsuaki, Kawagoe, Saitama, JP; Kobayashi,
Junichi, Tokorozawa, Saitama, JP

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom
6 NOV. 1986

⑤4 Wiederablösbares Klebblatt

Die Erfindung beschreibt ein wiederablösbares Klebblatt, das einen Träger (A) und eine Klebschicht aufweist, die ihrerseits elastische Mikrokugeln (B) und einen Klebstoff (C) enthält und auf einer sie aufnehmenden Oberfläche des Trägers gebildet ist, wobei das Mischungsverhältnis der elastischen Mikrokugeln (B) zum Klebstoff (C) in der Klebschicht 1 : 10 bis 10 : 1 auf Gewicht bezogen beträgt und die vorstehenden Flächenbereiche der elastischen Mikrokugeln (B), die teilweise von der Oberfläche der Klebschicht vorstehen, vollständig mit dem Klebstoff (C) bedeckt sind. Die Haftfähigkeit des erfindungsgemäßen wiederablösba-
ren Klebblatts wird nicht verringert durch eine häufige Wiederholung des Anklebens an und Entfernens (der Ablösung) von einem angeklebten Teil oder einer Klebefläche.

DE 3537433 A1

N-17-P-1/2112
FP-1449-1

München, 21. Oktober 1985
Dr. M/kh

Nichiban Company Limited in Tokyo / Japan

Wiederablösbares Klebblatt

Patentansprüche

1. Wiederablösbares Klebblatt, das einen Träger (A) und eine Klebschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebschicht elastische Mikrokugeln (B) und einen Klebstoff (C) enthält und auf einer sie aufnehmenden Oberfläche des Trägers
5 gebildet ist, wobei das Mischungsverhältnis der elastischen Mikrokugeln (B) zum Klebstoff (C) in der Klebschicht 1:10 bis 10:1 bezogen auf Gewicht beträgt und die vorspringenden Bereiche der von der Oberfläche der Klebschicht teilweise vorstehenden elastischen Mikrokugeln vollständig mit dem Klebstoff (C)
10 bedeckt sind.
2. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser der elastischen Mikrokugeln (B) in der Klebschicht 0,1 bis 1000 μm beträgt.
3. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, daß die Dicke der Klebschicht 0,1 bis 100 μm beträgt.
4. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 100 bis 1.000.000 Stück/ cm^2 der elastischen Mikrokugeln (B) auf der die Klebschicht bildenden Oberfläche
20 des Trägers (A) verteilt sind.
5. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebschicht getrennte, auf der sie aufnehmenden Oberfläche des Trägers (A) verteilte Bereiche

bildet und der Flächenanteil der Klebschichtbereiche 20 bis 98 % der die Klebschicht aufnehmenden Oberfläche beträgt.

6. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der elastischen Mikrokugeln (B) zum Klebstoff (C) in der Klebschicht 1:5 bis 5:1 beträgt.

7. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser der elastischen Mikrokugeln (B) 0,5 bis 300 μm beträgt.

8. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Klebschicht 1 bis 30 μm beträgt.

9. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elastischen Mikrokugeln (B) auf der die Klebschicht bildenden Oberfläche des Trägers (A) in einer Menge von 1.000 bis 150.000 Stück/ cm^2 der Oberfläche verteilt sind.

10. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Flächenanteil der Klebschichtbereiche 20 % bis 90 % der sie aufnehmenden Oberfläche des Trägers (A) beträgt.

11. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (A) ein Fasermaterial oder ein Film mit glatter Oberfläche ist.

12. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elastischen Mikrokugeln (B) unter Verwendung von hochmolekularen Polymeren, deren Glasübergangstemperatur von -80°C bis 10°C beträgt, hergestellt sind.

13. Wiederablösbares Klebblatt nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekularen Polymeren ausgewählt sind aus einem Kettenpolymer, einem Pfropfpolymer, einem Blockpolymer und einem dreidimensional vernetzten Polymer.

3537433

N-17-P-1/2112

München, 21. Oktober 1985

FP-1449-1

Dr. M/kh

Nichiban Company Limited in Tokyo / Japan

Wiederablösbares Klebblatt

Hintergrund der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein wiederablösbares Klebblatt, besonders ein wiederholt ablösbares und wiederholt haftendes selbstklebendes Klebblatt, dessen Klebkraft bei einer häufigen Wiederholung des Anklebens und Ablösens von verschiedenen 5 daran angeklebten Gegenständen (Anklebeflächen) nicht abnimmt, sowie auch Flächengebilde mit solchen Eigenschaften.

Ein übliches selbstklebendes Klebblatt oder Klebeband wurde im allgemeinen hergestellt, indem man die eine Klebschicht bildende Oberfläche eines Trägers aus Papier, Kunststoff oder einem Metall mit einem Klebstoff beschichtete. Bei 10 einem solchen Blatt wurde jedoch die eine Klebschicht bildende Oberfläche über ihre gesamte Fläche glatt mit dem Klebstoff beschichtet, der zwar das Haften des Blatts an einem anklebenden Gegenstand, Anklebefläche oder Haftunterlage ermöglicht, jedoch kein wiederholtes Ablösen und Wiederankle- 15 ben an den gleichen oder einen anderen Haftgegenstand ermöglicht. Der Grund dafür ist die sogenannte Flächenhaftung des Klebeblatts am Haftobjekt, welche bewirkt, daß das Haftobjekt teilweise abgezogen wird, um die Oberfläche des Klebstoffs zu bedecken, oder umgekehrt bewirkt, daß der Klebstoff 20 beim Ablösen des Blattes teilweise auf dem Haftobjekt zurückbleibt, was zu einer erheblichen Verringerung der Klebkraft des Klebeblatts bei wiederholtem Ankleben und Ablösen desselben führt.

Es wurden daher verschiedene Klebblätter mit sogenannter Punkthaftung statt Flächenhaftung entwickelt. Solche Blätter können wieder abgelöst werden, weil die Oberflächen der Klebschichten uneben gemacht werden, oder indem durch andere Methoden die in Berührung mit den Haftobjekten kommenden Flächen des Blatts verringert werden. Beispiele für solche wiederablösbaren Klebblätter sind ein Blatt, bei dem der Klebstoff in Linien oder Punkten aufgebracht ist (vgl. japanische provisorische Gebrauchsmusterveröffentlichungen Nr. 67060/1973, 54546/1984 und 133641/1984), ein Blatt, dessen Klebschicht selbst uneben ausgebildet ist (vgl. japanische provisorische Gebrauchsmusterveröffentlichungen Nr. 17561/1975 und 44750/1984), und ein Blatt, auf dessen Substrat ein unebener Bereich gebildet und ein Klebstoff darauf aufgebracht ist (vgl. japanische provisorische Gebrauchsmusterveröffentlichungen Nr. 116453/1974 und 135474/1978, japanische Gebrauchsmusterveröffentlichungen Nr. 4460/1976 und 3396/1977; japanische provisorische Gebrauchsmusterveröffentlichung Nr. 45340/1983 und USA Patent Nr. 3,386,846).

Die oben beschriebenen Klebblätter können mehrmals angeklebt und wieder abgelöst werden. Bei solchen Klebblättern ist jedoch die wirksame Fläche, welche mit einem Haftobjekt in Berührung kommen kann, nur zu dem Zweck verringert, die Wiederablösung des Blattes zu erleichtern, und daher ist die Klebkraft, mit der ein solches Blatt an einem Haftobjekt (Anklebefläche) haftet, ungenügend. Außerdem wird der Klebstoff selbst, der mit der Anklebefläche an den vorstehenden Teilen der unebenen Flächen des Klebblatts in Berührung kommen kann, als solcher physisch abgelöst, und daher wird ein solches Klebblatt unbrauchbar, wenn es nur einige wenige Male an einem Haftobjekt angeklebt und davon wieder abgelöst wurde.

Beschreibung der Erfindung

Durch die Erfindung soll ein wiederholt ablösbares und wiederholt haftendes Klebblatt geschaffen werden, dessen Haftfähigkeit durch ein häufig wiederholtes Ankleben an und

Ablösen von einem anklebenden Gegenstand (einer Anklebefläche) nicht verringert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein wiederablösbares Klebblatt, das einen Träger (A) und eine Klebschicht aufweist, die ihrerseits elastische Mikrokugeln (B) und einen Klebstoff (C) enthält und auf einer Oberfläche des Trägers als Klebschicht ausgebildet ist, wobei das Mischungsverhältnis der elastischen Mikrokugeln (B) zum Klebstoff (C) in der Klebschicht 1:10 bis 10:1 bezogen auf Gewichtsverhältnis beträgt und die elastischen Mikrokugeln (B) teilweise von der Oberfläche der Klebschicht vorstehen und diese vorstehenden Teile der elastischen Mikrokugeln (B) vollständig vom Klebstoff (C) bedeckt sind.

Die wesentlichen Merkmale der Erfindung bestehen nämlich darin, daß eine Klebschicht, die zusammengesetzt ist aus elastischen Mikrokugeln und einem Klebstoff in einem bestimmten Verhältnis, auf einem Träger gebildet wird und die aus der Oberfläche der Klebschicht vorstehenden Teile der elastischen Mikrokugeln vollständig vom Klebstoff bedeckt sind.

Die Erfindung wird im folgenden weiter erläutert durch die Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen unter Bezug auf die beigefügte Zeichnung. Hierin zeigen:

Fig. 1 eine Draufsicht eines erfindungsgemäßen wiederablösbaren Klebblatts;

Fig. 2 einen vergrößerten Querschnitt der Fig. 1 längs der Linie X-X;

Fig. 2-1 ein abgewandeltes Beispiel der Fig. 2;

Fig. 2-2 ein weiteres abgewandeltes Beispiel der Fig. 2

die Figuren 3 bis 7 Draufsichten erfindungsgemäßer wiederablösbarer Klebblätter, deren Klebschichten die Form von Quadraten (Fig. 3), Kreisen (Fig. 4), Ellipsen (Fig. 5), Dreiecken (Fig. 6) bzw. Fünfecken (Fig. 7) haben.

Die Figuren 8 bis 11 zeigen Draufsichten erfindungsgemäßer wiederablösbarer Klebblätter, deren Klebschichten am oberen Ende des Trägers in Form von Quadraten (Fig. 8), wellenförmigen Bändern (Fig. 9), gezackten Bändern (Fig. 10) bzw. Rhomben (Fig. 11) ausgebildet sind.

e)

rie-

Als ein wiederablösbares Klebblatt gemäß der Erfindung ist ein Blatt bezeichnet, das einen Träger, auf den von Hand geschrieben oder gedruckt werden kann, und eine darauf gebildete Klebschicht aufweist und an jedem beliebigen Platz, der für einen Benutzer am bequemsten ist, wiederholt angeklebt werden kann.

Eine typische Ausführungsform eines erfindungsgemäßen wiederablösbaren Klebblatts ist in den Figuren 1 und 2 gezeigt. Fig. 2-1 ist ein abgewandeltes Beispiel von Fig. 2, nämlich ein vergrößerter Querschnitt (von Fig. 1 längs der Linie X-X) in dem Fall, wo eine Haftgrundschrift 6 (Haftvermittlung- oder Primerschicht) und eine Trennmittelschicht 7 (Release agent-Schicht) verwendet werden. Fig. 2-2 ist ein vergrößerter Querschnitt im Fall schicht- oder stapelweise aufeinanderliegender Klebblätter, bei denen die Haftgrundschrift 6 und die Trennmittelschicht 7 vorhanden sind. Wie diese Figuren zeigen, sind in einem erfindungsgemäßen Klebblatt, das auf dem Träger 1 eine Haftgrundschrift und auf dieser eine Klebschicht 2 (Schicht einer Klebstoffzusammensetzung) aufweist, die von der Oberfläche der Klebschicht 2 vorstehenden Oberflächen der elastischen Mikrokugeln 3 vollständig vom Klebstoff 4 bedeckt. Auf diese Weise verleihen die elastischen Mikrokugeln 3 der Klebschicht 2 Vorsprünge. Wie die Figuren 2, 2-1 und 2-2 zeigen, kann die Klebschicht den Träger 1 oder die Haftgrundschrift 6 berühren, die ihrerseits am Träger 1 haftet. Als Träger (A) wird beim erfindungsgemäßen Klebblatt gewöhnlich ein Fasermaterial, wie Papier, Stoff, Vliesstoff usw. verwendet. Außerdem kann auch ein Film mit glatter Oberfläche verwendet werden, wie Polyethylen-, Polypropylen-, Polyester-, Polyvinylchlorid-, Celluloseacetat-, Polycarbonat-, Cellophan-, Polyvinylidenfluorid-Film und dergleichen, sowie ein daraus zusammengesetztes Substrat. Die gesamte Fläche oder ein Teil der Fläche einer Seite eines solchen Substrats wird als Unterlage für die Klebschicht verwendet, um eine Klebstoffzusammensetzung, die elastische Mikrokugeln und einen Klebstoff enthält, wird auf diesen Trägerflächenbereich aufgebracht.

Wenn die Klebschichtmischung auf die Unterlagenfläche aufgebracht wird, kann auf der Oberfläche des Substrats (A) eine Haftgrundschicht verwendet werden, um die Haftung zwischen der Klebschicht und dem Träger zu verstärken, wie allgemein üblich.

Weiterhin kann auf der entgegengesetzten Seite des Substrats (entgegengesetzt zu der Seite, wo die Klebschicht aufgebracht ist) nach Bedarf eine Trennmittelschicht verwendet werden. Im Fall, daß die Klebblätter in mehreren Schichten aufeinander gelegt oder gestapelt sind, kann jedes Klebblatt so leicht abgenommen werden.

Auf der entgegengesetzten Seite des Substrats kann auch eine bedruckbare oder bedruckte Schicht vorgesehen sein.

Die elastischen Mikrokugeln (B), welche einer der Bestandteile der Klebmischung sind, dienen dazu, die Berührungsfläche der Klebschicht mit einem angeklebten Teil oder einer Anklebfläche zu vergrößern, wenn das erfindungsgemäße Klebblatt daran angeklebt wird. Die elastischen Mikrokugeln stehen nämlich von der Oberfläche der Klebschicht vor, solange das Klebblatt nicht an einen angeklebten Gegenstand angeklebt ist, und die Mikrobälle werden elastisch verformt, wenn das Klebblatt an den angeklebten Gegenstand unter Druck angeklebt wird, so daß größere Flächenbereiche der Klebschicht an den angeklebten Gegenstand angeklebt werden können. Auf diese Weise zeigt das erfindungsgemäße Klebblatt eine größere Haftfähigkeit als es bei einer üblichen sogenannten Punkthaftung der Fall wäre. Außerdem weisen die elastischen Mikrokugeln selbst eine Rückstellkraft auf, welche verhindert, daß die Haftung des Klebblatts an einem angeklebten Gegenstand zu stark wird. Infolgedessen kann das erfindungsgemäße Klebblatt von einem angeklebten Gegenstand auch wieder leicht abgelöst werden.

Die elastischen Mikrokugeln (B) können die Fähigkeit zur Selbsthaftung aufweisen oder diese Eigenschaft nicht haben. In jedem Fall müssen die Mikrokugeln elastische Körper sein. Demgemäß können als elastische Mikrokugeln gewöhnlich hochmolekulare Polymere verwendet werden, deren Glasübergangstemperatur im Bereich von -80°C bis 10°C liegt. Als solche hochmoleku-

laren Polymeren können vorzugsweise verwendet werden ein Copoly-
 merisat, wie ein Ketten-, Pfropf-, Blockpolymer, ein dreidimen-
 sionales vernetztes Polymer usw. Erfindungsgemäß können Copoly-
 mere verwendet werden, die beispielsweise erhalten werden aus
 5 90 bis 99,9 Gewichtsteilen eines (Meth)acrylesters und 0,1 bis
 10 10 Gewichtsteilen einer α -olefinischen Carbonsäure; Copolymere,
 die erhalten werden aus 2-Ethylhexylacrylat/Acrylsäure = 98/2,
 Isononylmethacrylat/Acrylsäure = 97/3, Isononylacrylat/Methacryl-
 säure = 96/4; n-Octylacrylat/Methacrylsäure = 99/1 (worin die
 10 angegebenen Verhältnisse sich auf Gewicht beziehen) und der-
 gleichen, sowie vernetzte Copolymere derselben.

Als Beispiele von (Meth)acrylester seien hier besonders
 erwähnt Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Iso-
 butylacrylat, n-Octylacrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexyl-
 15 acrylat, n-Nonylacrylat, Isononylacrylat, Laurylacrylat, Me-
 thylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, n-Bu-
 tylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isononylmethacrylat
 und Laurylmethacrylat. Als Beispiel einer 2-Monoolefincarbon-
 säure sei besonders erwähnt eine Acrylsäure, eine Methacryl-
 20 säure, eine Itaconsäure und eine Crotonsäure.

Als andere hier verwendbare Polymere seien beispielsweise
 erwähnt: ein carboxyl-modifiziertes vernetztes Polymer von flüs-
 sigem Polyisopren, ein vernetztes Polymer von flüssigem Poly-
 butadien mit einer Hydroxylgruppe an beiden Enden, ein ver-
 25 netztes Polymer von flüssigem Polybutadien mit einer Carboxyl-
 gruppe, ein Polymer einer Polyoxyalkylenverbindung mit einer
 Alkoxylgruppe an beiden Enden, Naturkautschuk, Styrolbutadien-
 kautschuk, Polyisopren, Styrol-Isopren-Styrolblockcopolymer,
 Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Copolymer usw..

30 Als elastische Mikrokugeln (B), die ein Copolymer wie
 oben angegeben enthalten, werden solche mit einem Teilchen-
 durchmesser von 0,1 bis 1000 μm , vorzugsweise 1 bis 100 μm
 (der mittlere Teilchendurchmesser beträgt gewöhnlich 0,5 bis
 300 μm , vorzugsweise 1 bis 100 μm) üblicherweise verwendet.
 35 Mikrokugeln mit einem solchen Durchmesser können durch Sus-
 pensionspolymerisation in wässrigem Medium erhalten werden.

Der Klebstoff (C), welcher die andere Komponente der Klebmischung ist, dient zum Verbinden des Substrats (A) mit einem angeklebten Gegenstand und muß bei gewöhnlicher Temperatur klebrig sein. Als ein solcher Klebstoff seien erwähnt beispielsweise ein Klebstoff der Polyacrylestercopolymer-Reihe, ein Klebstoff der Polyisobutylen-Reihe, ein Klebstoff der Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymerreihe und dergleichen.

Die oben erwähnten elastischen Mikrokugeln (B) und der Klebstoff (C) werden in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 zu einer Klebstoffmischung vereinigt. Falls das Gewichtsverhältnis der Mikrokugeln zum Klebstoff in der Rezeptur zu klein ist, beispielsweise kleiner als 1/10, stehen die Mikrokugeln von der Oberfläche der Klebschicht nur wenig vor, und die Klebschicht wird fast glatt, so daß die Ablösung des Klebblatts von einem daran angeklebten Gegenstand schwierig wird. Wenn andererseits das Verhältnis zu groß ist, beispielsweise mehr als 10/1, kann die Oberfläche der von der Oberfläche der Klebschicht vorstehenden Teile der Mikrokugeln vom Klebstoff nicht vollständig bedeckt werden, was eine sichere Haftung des Klebblatts an einem angeklebten Gegenstand erschwert.

Eine Klebmischung, welche die oben erwähnten Komponenten enthält, kann hergestellt werden, indem man eine bestimmte Menge der elastischen Mikrokugeln und eines Klebstoffs in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel dispergiert und die erhaltene Mischung rührt bis sie homogen ist. Ein erfindungsgemäßes Klebblatt kann erhalten werden, indem man die Fläche des Substrats, wo die Klebschicht gebildet werden soll, mit einer solchen homogenen flüssigen Dispersion beschichtet. Als flüchtiges organisches Lösungsmittel seien beispielsweise erwähnt Toluol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Ethylacetat, Methylethylketon usw.. Vorzugsweise liegt die Konzentration der Mikrokugeln und des Klebstoffs in einer flüssigen Zubereitung der Klebmischung im Bereich von 5 bis 40 Gewichtsprozent, um die gesamten Oberflächen der Mikrokugeln mit Klebstoff zu bedecken. Die flüssige Zubereitung kann auf die die Kleb-

schicht bildende Fläche des Substrats so aufgebracht werden, daß die Dicke der Klebschicht nach der Entfernung des organischen Lösungsmittels gewöhnlich 0,1 bis 100 μm , vorzugsweise 1 bis 30 μm beträgt. Als Beschichtungsmethode seien erwähnt
 5 beispielsweise solche, welche eine Messerbeschichtung, ein Gravurstreichverfahren, ein Spritzbeschichtungsverfahren oder Siebdruckverfahren verwenden. Bei der Verwendung der oben erwähnten gemischten flüssigen Zubereitungen in irgendeinem dieser Verfahren werden beim Beschichten die vorspringenden Teile
 10 der Mikrokugeln mit Sicherheit mit dem Klebstoff bedeckt.

Vorzugsweise wird die flüssige Zubereitung so aufgebracht, daß 100 bis 1.000.000 Stücke/ cm^2 , vorzugsweise 1.000 bis 150.000 Stücke/ cm^2 der elastischen Mikrokugeln gleichmäßig auf der Fläche der auf dem Substrat gebildeten Klebschicht ver-
 15 teilt sind. Die Wiederablösbarkeit eines Klebblatts hängt zwar vom Durchmesser der elastischen Mikrokugeln ab, nimmt jedoch ab, wenn die Zahl der elastischen Mikrokugeln weniger als 1000 Stück/ cm^2 beträgt. Wenn andererseits die Zahl der elastischen Mikrokugeln zu groß ist, sind diese so dicht verteilt,
 20 daß beim Anbringen eines Klebblatts mit Druck an einem daran angeklebten Gegenstand benachbarte Mikrokugeln einander beeinträchtigen und ihre erwünschte viskoelastische Verformung verhindern, so daß das Gleichgewicht von Haftung und Wiederablösbarkeit beeinträchtigt wird. So ist im Fall, daß der mittlere
 25 Teilchendurchmesser der Mikrokugeln etwa 30 μm beträgt, die Zahl der Mikrokugeln für praktische Zwecke vorzugsweise 150.000 Stücke/ cm^2 oder weniger.

Bei einem erfindungsgemäßen Klebblatt kann man die Oberfläche der Klebschicht unterteilen in einen Teil des Klebstoffs,
 30 der hohe Haftfähigkeit hat, und Teile von aus der Schicht vorstehenden hoch-viskoelastischen Mikrokugeln, deren vorstehende Oberflächen jedoch ebenfalls mit dem Klebstoff bedeckt sind. Da die Haftfähigkeit der vorstehenden Teile der Mikrokugeln, welche tatsächlich in Berührung mit einem angeklebten Gegenstand
 35 kommen, durch den sie bedeckenden Klebstoff stärker ist als es der Fall wäre, wenn die vorstehenden Flächen der Mikrokugeln nicht mit Klebstoff bedeckt wären, kann man die Zahl der Mikrokugeln pro Flächeneinheit des Substrats deutlich verringern.

Demgemäß zeigt ein erfindungsgemäßes Klebblatt eine ausgezeichnete Haftung, selbst wenn Mikrokugeln mit solchen geringeren Dichten wie oben beschrieben verteilt sind.

Andererseits kann die Klebschicht auch in festgelegten
5 inselartigen Mustern verteilt sein, so daß Mikrokugeln stellenweise dicht vorhanden sind. In diesem Fall ist zwar die Zahl der Mikrokugeln insgesamt klein, jedoch wird beim tatsächlichen Kleben eine ideale Haftung und Wiederablösbarkeit erhalten, da die Mikrokugeln in den inselartigen Teilen mit einer
10 bevorzugten Dichte vereinigt sind. Demgemäß kann die Zahl der Mikrokugeln selbst, welche die vorstehenden Teile bilden, die in tatsächliche Berührung mit einem angeklebten Gegenstand kommen, verhältnismäßig klein sein. Es ist daher wirksam, die elastischen Mikrokugeln in dem oben erwähnten Bereich zu
15 verteilen, um dem Klebblatt besonders ausgezeichnete wiederholte Haftfähigkeit und Wiederablösbarkeit zu verleihen.

Ein erfindungsgemäßes wiederablösbares Klebblatt kann hergestellt werden, indem man ein Substrat mit einer bestimmten Menge der oben erwähnten Zubereitung, die Mikrokugeln und
20 einen Klebstoff enthält, beschichtet und 0,1 bis 10 Minuten gewöhnlich bei 50 bis 140 °C trocknet, um das organische Lösungsmittel zu entfernen. Bei diesem Verfahren ist es zweckmäßig und wirksam, zum Trocknen Heißluft zu verwenden, um die Trocknungszeit zu verringern.

25 Die Klebschicht wird gewöhnlich auf der Oberfläche einer Seite eines Substrats über die Gesamtheit oder einen Teil dieser Oberfläche gebildet. Wenn die Klebschicht an einem Ende des Substrats gebildet wird, kann der Rest des Substrats als ein Griffteil verwendet werden, welcher die Wiederablösung
30 des Blattes erleichtert.

Außerdem kann erfindungsgemäß eine Klebschicht über die gesamte dafür in Frage kommende Fläche eines Substrats aufgebracht werden. Vorzugsweise werden jedoch nur 20 bis 98 % der Trägerfläche mit der erwähnten Klebmischung beschichtet. Noch
35 weiter bevorzugt wird ein Bereich von 20 % bis 90 % der Fläche mit der Klebmischung beschichtet. Der Grund dafür, daß die Klebschicht nicht über die gesamte Oberfläche des Trägers hin ge-

bildet wird, ist daß, wie oben erwähnt, erfindungsgemäß die von der Oberfläche der Klebschicht vorspringenden Teile der elastischen Mikrokugeln mit dem Klebstoff bedeckt sind und daher die Klebkraft an einem angeklebten Teil zu stark wird, wenn die Substratoberfläche vollkommen mit einer Klebschicht bedeckt ist. Es wird daher erfindungsgemäß bevorzugt, eine Klebschicht auf der Fläche des Trägers im oben erwähnten Flächenanteil auszubilden.

Um eine Klebschicht in einem solchen Flächenanteil auszubilden, wird vorzugsweise die Klebschicht 2 in Flächenmustern, wie in Fig. 3 bis 7 gezeigt, auf eine Anzahl von Flächen aufgebracht, die über die zur Aufnahme der Klebschicht bestimmte Oberfläche 5 des Substrats verteilt sind. Die Muster können beispielsweise die Form eines Quadrats (Fig. 3), eines Kreises (Fig. 4), einer Ellipse (Fig. 5), eines Dreiecks (Fig. 6), eines Fünfecks (Fig. 7) usw. haben. Die Form eines Musters, in welcher die Klebschicht gebildet wird, ist nicht besonders begrenzt, soweit die Klebschicht auf der in Frage kommenden Fläche des Trägers innerhalb des oben erwähnten Flächenanteils gebildet werden kann. Die Figuren 8 bis 11 zeigen jeweils eine Ausführungsform, worin eine Klebschicht am oberen Ende der Trägerfläche 5 des Substrats innerhalb des oben erwähnten prozentualen Flächenanteils gebildet ist. Bei diesen Figuren zeigt Fig. 8 eine Ausführungsform, worin die Klebschicht unter Verwendung eines in Fig. 3 gezeigten Quadratmusters gebildet ist. Fig. 9 zeigt eine Ausführungsform, worin die Klebschicht in einem Muster von Wellenlinien gebildet ist. Fig. 10 zeigt eine Ausführungsform, worin die Unterkante der Klebschicht auf der Trägerfläche in einem gezackten Muster gebildet ist; Fig. 11 zeigt eine Ausführungsform, worin die Klebschicht in einem unterbrochenen Rhombenmuster vorgesehen ist.

Ein erfindungsgemäßes Klebblatt kann wiederholt an einem Gegenstand, wie Papier, Tuch, Kunststoff, Metall, Steingut, Porzellan, Glas, beschichtetes Metall usw. angeklebt und davon wieder abgelöst werden und kann als Memo-Block, Zeichenpapier, Notizbuch, Coupon, Preisetikett, Etikett für Proben usw. verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Klebschicht wird wie oben beschrieben gebildet unter Verwendung der Klebmischung, worin elastische Mikrokugeln und Klebstoff in solchem bestimmten Verhältnis vereinigt sind, daß die aus der Oberfläche der Klebschicht vorspringenden Teile der elastischen Mikrokugeln mit dem Klebstoff bedeckt sind. Entsprechend ist die Haftkraft, mit der die Klebschicht am angeklebten Teil haftet, wesentlich größer als es der Fall wäre, wenn die vorstehenden Teile der Mikrokugeln nicht mit Klebstoff bedeckt wären. Erfindungsgemäß kann daher nicht nur die Dichte der angewandten elastischen Mikrokugeln, sondern auch die Fläche der zu bildenden Klebschicht selbst verringert werden. Das führt zu einer Ersparnis an Klebmischung, und ein wiederablösbares Klebblatt, das wiederholt angeklebt und abgelöst werden kann, kann zu geringen Kosten hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Klebblatt zeigt trotz seiner geringen Kosten außerdem eine ausgezeichnete Wiederhaftungs/Wiederablösungsfähigkeit.

Die Erfindung wird weiter erläutert durch die folgenden Ausführungsbeispiele, welche jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

Beispiel 1

Eine homogene flüssige Dispersion wurde hergestellt durch Dispergieren von 70 Gewichtsteilen eines Copolymers von Isononylacrylat/Acrylsäure = 97/3 (Gewichtsverhältnis) als elastische Mikrokugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 30 μ m, 30 Gewichtsteilen eines Copolymers von Isononylacrylat/Butalacrylat/Acrylsäure = 44/54/2 (Gewichtsverhältnis) und 0,1 Gewichtsteil Toluylendiisocyanat als Klebstoff in 10 Gewichtsprozent Toluol, und die so erhaltene Dispersion wurde mittels einer Messerstreichvorrichtung auf die Oberfläche von 70 g holzfreiem Papier aufgebracht, so daß nach dem Trocknen eine Beschichtung von etwa 15 g/m^2 erhalten wurde. Es wurde weiter eine Wärmebehandlung bei 120 °C während 5 Minuten vorgenommen, um ein wiederablösbares Klebblatt zu erhalten. Die Klebkraft dieses Klebblatts, gemessen gemäß der japanischen Industrienorm JIS-Z-1523, betrug 88 g/cm.

Sodann wurde das so erhaltene Klebblatt auf ein Zeitungspapier geklebt und dann langsam davon abgelöst. Dabei wurden die Fasern des Zeitungspapiers nicht abgezogen. Nach 50 Mal wiederholtem Ankleben an und Ablösen von einem holzfreien Papier war die Haftfähigkeit des Klebblatts sehr wenig beeinträchtigt. Wenn das wie oben behandelte Klebblatt weiter an einem an einer Wand befestigten Zeitungspapier angeklebt wurde, fiel das Klebblatt selbst nach Verlauf eines Tages nicht ab.

10 Der Zustand des Klebstoffs und der elastischen Mikrokugeln auf dem Klebblatt wurde unter Verwendung eines Mikroskops beobachtet. Die Beobachtung bestätigte eine Struktur, worin die elastischen Mikrokugeln gleichmäßig fast in einer Einzelschicht auf dem holzfreien Papier verteilt waren, wobei ihre vorstehenden Oberflächen mit dem Klebstoff bedeckt waren.

15 Die Verteilungsdichte der elastischen Mikrokugeln pro Flächeneinheit betrug im Minimum etwa 18.000 Stück/cm², im Maximum etwa 34.000 Stück/cm² und durchschnittlich etwa 26.000 Stück/cm². Der Flächenanteil der Klebschicht bezogen auf die

20 zu ihrer Aufnahme bestimmten Fläche des Trägers betrug fast 100 %. Die Dicke des die elastischen Mikrokugeln bedeckenden Klebstoffs betrug etwa 1 µm an den dünnsten Stellen und etwa 25 µm an den dicksten Stellen.

25 Vergleichsbeispiel 1A

Eine homogene flüssige Dispersion wurde hergestellt durch Dispergieren des gleichen Klebstoffs wie in Beispiel 1 verwendet, d.h. 100 Gewichtsteile eines Copolymers von Isononylacrylat/Butylacrylat/Acrylsäure = 44/54/2 (Gewichtsverhältnis) und

30 0,1 Gewichtsteil Toluylendiisocyanat in 10 Gewichtsprozent Toluol, und die so erhaltene Lösung wurde mittels einer Messerstreichvorrichtung auf die Oberfläche von 70 kg holzfreiem Papier aufgebracht, so daß der Auftrag darauf nach dem Trocknen

35 etwa 10 g/m² war, und weiter bei 120 °C während 5 Minuten wärmebehandelt, um ein Klebblatt zu erhalten. Die Klebkraft des

Klebblatts, gemessen gemäß der japanischen Industrienorm JIS-Z-1523, betrug 204 g/cm. Wenn das so erhaltene Klebblatt auf ein Zeitungspapier geklebt und langsam davon wieder abgelöst wurde, wurden die Fasern des Zeitungspapiers in großer Menge
5 abgezogen. Außerdem zeigte das Klebblatt eine sehr geringe Haftung beim Wiederankleben. Auf einem holzfreien Papier wurde wiederholt angeklebt und wieder abgelöst, und ab etwa der 15. Wiederholung war keine Haftung der Oberfläche des Klebstoffs mehr zu fühlen. Nach 20 Mal wiederholtem Ankleben und
10 Wiederablösen wurde das Klebblatt an ein Zeitungspapier angeklebt, das an einer Wand befestigt war. Das Klebblatt fiel innerhalb einer Minute ab.

Der Zustand des Klebstoffs auf dem Klebblatt wurde unter Verwendung eines Mikroskops untersucht. Man stellte eine gleich-
15 mäßige glatte Klebschicht fest, und der prozentuale Flächenanteil der Klebschicht bezogen auf die darunterliegende Trägerfläche war 100 %.

Aus den obigen Ergebnissen ergibt sich klar, daß die erfindungsgemäße Struktur, wo die Oberflächen der elastischen
20 Mikrokugeln mit dem Klebstoff bedeckt sind, eine ideale Haftung und Wiederablösbarkeit bewirkt.

Beispiel 2

25 Eine homogene flüssige Dispersion wurde hergestellt durch Dispergieren von 70 Gewichtsteilen des gleichen Polymers wie in Beispiel 1 in Form von elastischen Mikrokugeln, 30 Gewichtsteilen des gleichen Copolymers wie in Beispiel 1 verwendet und 0,1 Gewichtsteil Toluylendiisocyanat als Klebstoff in 8 Gewichts-
30 prozent Toluol, und die so erhaltene Lösung wurde mittels einer Messerstreichvorrichtung durch ein Gazesieb auf die Oberfläche von 70 kg holzfreiem Papier aufgebracht, so daß der Auftrag nach dem Trocknen etwa 5 g/m^2 betrug und weiter einer Wärmebehandlung bei 120°C während 5 Minuten unterworfen, um
35 ein wiederablösbares Klebblatt zu erhalten. Die Klebkraft dieses Klebblatts, gemessen gemäß der japanischen Industrienorm JIS-Z-1523, betrug 80 g/cm.

Wenn das so erhaltene Klebblatt auf ein Zeitungspapier geklebt und dann langsam davon wieder abgelöst wurde, wurden die Fasern des Zeitungspapiers nicht abgezogen. Nach 50 Mal wiederholtem Ankleben an und Wiederablösen von einem holz-

5 freien Papier blieb die Haftfähigkeit des Klebblatts genügend erhalten. Wenn das Klebblatt weiter an ein an einer Wand angebrachtes Zeitungspapier angeklebt wurde, fiel das Blatt selbst nach einem Tag nicht ab.

Der Zustand des Klebstoffs und der elastischen Mikro-

10 kugeln auf dem Klebblatt wurde unter Verwendung eines Mikroskops untersucht. Man beobachtete eine Struktur, worin die Klebschicht auf dem holzfreien Papier in einem Muster von Kreisen mit einem Radius von 300 μ m gebildet war und worin fast eine einzige Schicht von elastischen Mikrokugeln mit

15 dem Klebstoff beschichtet war. Der prozentuale Flächenanteil der Klebschicht bezogen auf die darunterliegende Trägerfläche war etwa 28 %. Die Zahl der elastischen Mikrokugeln pro Flächeneinheit war im Minimum etwa 4.900 Stück/cm², im Maximum etwa 10.300 Stück/cm² und durchschnittlich etwa 8.500

20 Stück/cm².

So war also der Auftrag des Klebstoffs auf ein Drittel und auch die Zahl der elastischen Mikrokugeln auf ein Drittel verringert im Vergleich mit dem Fall, wo der prozentuale Flächenanteil der Klebschicht bezogen auf die darunterliegende

25 Trägerfläche 100 % war. Jedoch zeigte sich, daß die Haftung der Klebschicht wenig verändert und die Wiederablösbarkeit auch ausgezeichnet war.

Beispiel 3

30

Die gleiche flüssige Dispersion wie in Beispiel 2 verwendet, hergestellt durch Dispergieren von elastischen Mikrokugeln und einem Klebstoff in 8 Gewichtsprozent Toluol wurde verwendet zum Beschichten der Fläche von 70 kg holzfreiem Papier mittels einer Messerstreichvorrichtung durch ein Gaze-

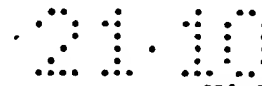
35 sieb mit etwas größerer Maschenweite als das in Beispiel 2 verwendete, so daß der Auftrag nach dem Trocknen etwa 10 g/m²

betrug, und dann einer Wärmebehandlung bei 120 °C während 5 Minuten unterworfen, um ein wiederablösbares Klebblatt zu erhalten. Die Klebkraft des Klebblatts, gemessen gemäß der japanischen Industrienorm JIS-Z-1523, betrug 85 g/cm.

- 5 Das Klebblatt wurde auf ein Zeitungspapier geklebt und dann langsam davon wieder abgelöst. Die Fasern des Zeitungspapiers wurden nicht abgezogen. Nach 50-Mal wiederholtem Ankleben und Wiederablösen auf einem hölzfreien Papier blieb die Klebkraft des Klebblatts genügend erhalten. Wenn das Kleb-
- 10 blatt weiter an ein an einer Wand gehaltenes Zeitungspapier angeklebt wurde, fiel das Blatt selbst nach einem Tag nicht ab.

- Der Zustand der Klebschicht und der elastischen Mikrokugeln auf dem Klebblatt wurde unter Verwendung eines Mikroskops untersucht. Man beobachtete eine Struktur, worin die
- 15 Klebschicht auf dem hölzfreien Papier in einem Muster von Kreisen mit einem Radius von etwa 500 μ m gebildet war, worin fast eine einzige Schicht von elastischen Mikrokugeln mit dem Klebstoff beschichtet war. Der prozentuale Flächen-
- 20 anteil der Klebmischungsschicht bezüglich der darunterliegenden Trägerfläche war etwa 70 %. Die Zahl der elastischen Mikrokugeln pro Flächeneinheit betrug im Minimum etwa 6.100 Stück/cm², im Maximum etwa 21.400 Stück/cm² und durchschnittlich etwa 17.000 Stück/cm². Die Dicke des die elastischen Mikrokugeln bedeckenden Klebstoffs war etwa 1 μ m an der dünn-
- 25 sten und etwa 25 μ m an der dicksten Stelle.

- Damit wurde bestätigt, daß die Haftung des erfindungsgemäß erhaltenen Klebblatts sehr wenig verändert war im Vergleich mit dem Fall, wo der prozentuale Flächenanteil der Klebschicht bezüglich der darunterliegenden Trägerfläche
- 30 100 % war, und daß seine Wiederablösbarkeit ebenfalls ausgezeichnet war.



3537433

Nichiban Company Limited

FIG. 2-1

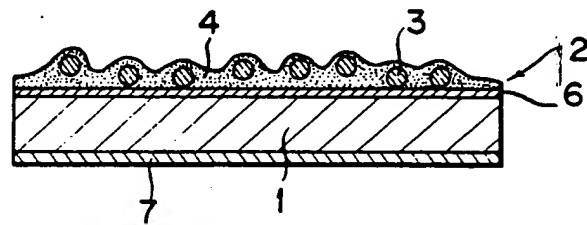


FIG. 2-2

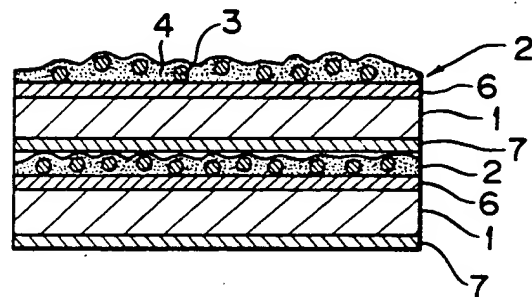
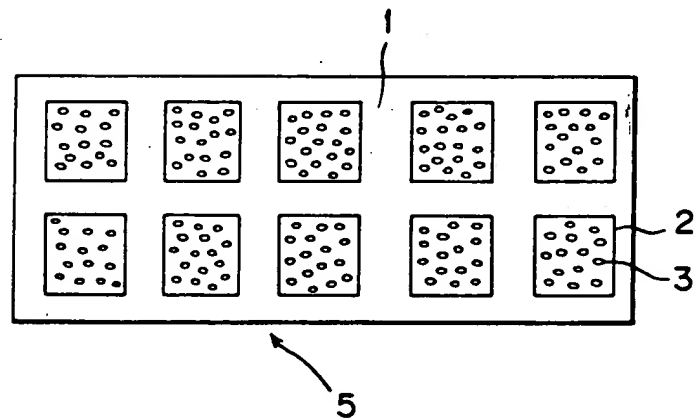
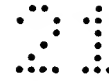


FIG. 3



- 18 -
- Leerseite -

Patentanwalt - 23 -
Dr. Hans Ulrich May
8 München 22
Telefax: 27 - Tel. 22 60 61



Nippon Company Limited

Nummer: 35 37 433
Int. Cl. 4: C 09 J 7/02
Anmeldetag: 21. Oktober 1985
Offenlegungstag: 9. Oktober 1986

FIG. 1

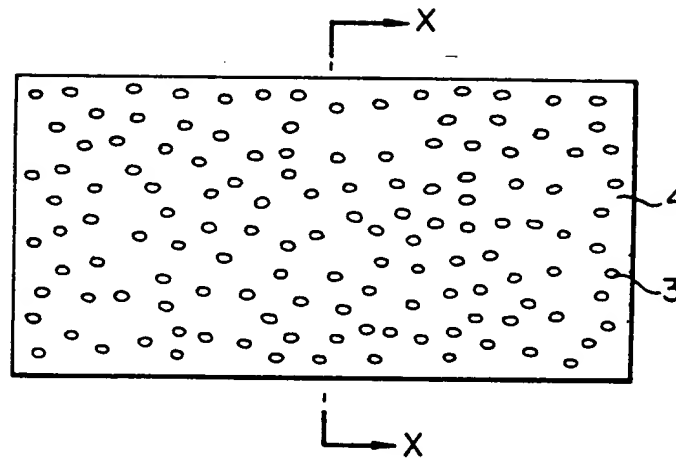
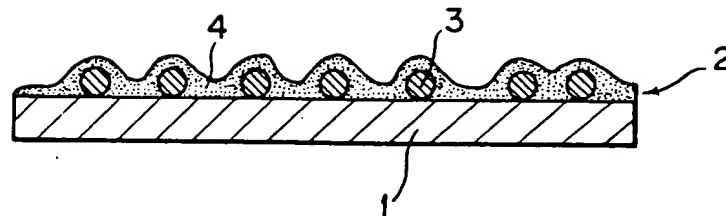


FIG. 2



- 22 -
Patentanwalt
Dr. Hans Ulrich May
8 München 22
Thierschstr. 27 - Tel. 226061

Nichiban Company Limited

3537433

FIG. 10

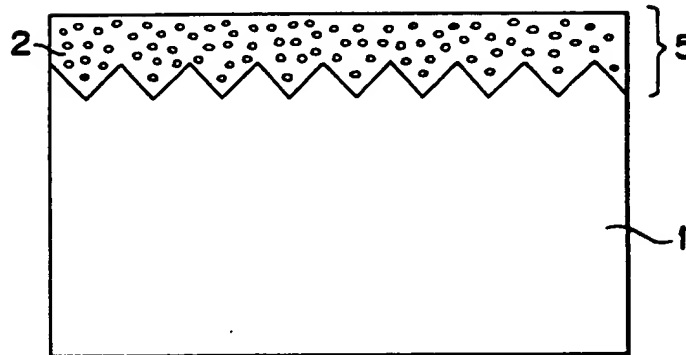


FIG. 11

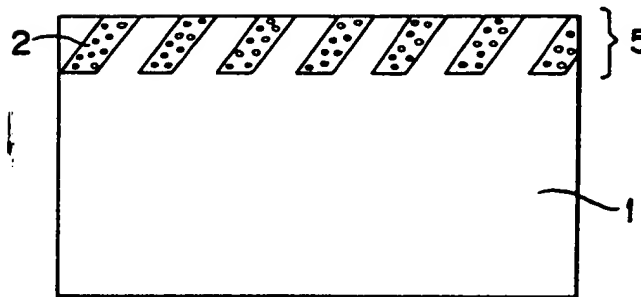


FIG. 4

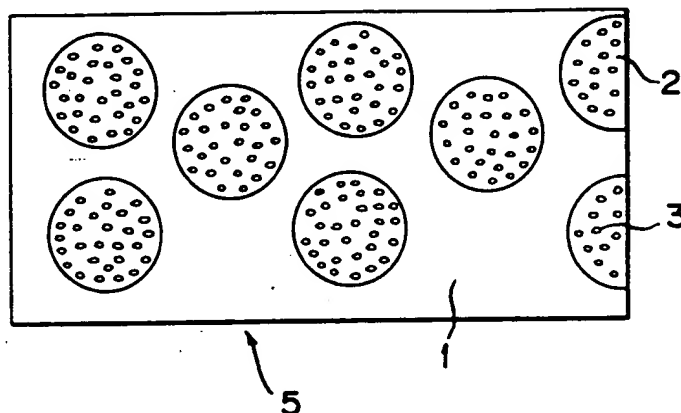


FIG. 5

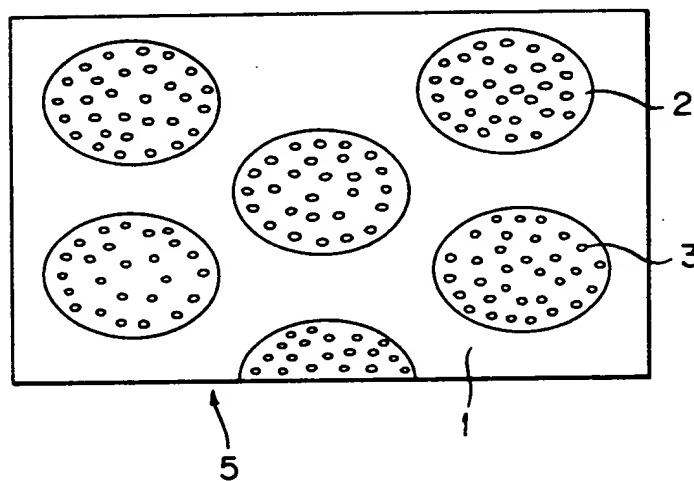
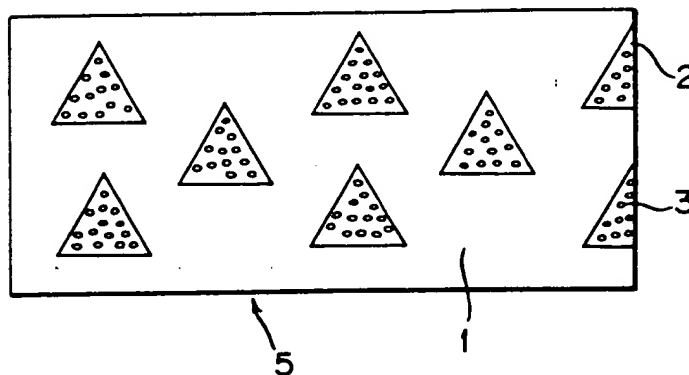


FIG. 6



3537433

FIG. 7

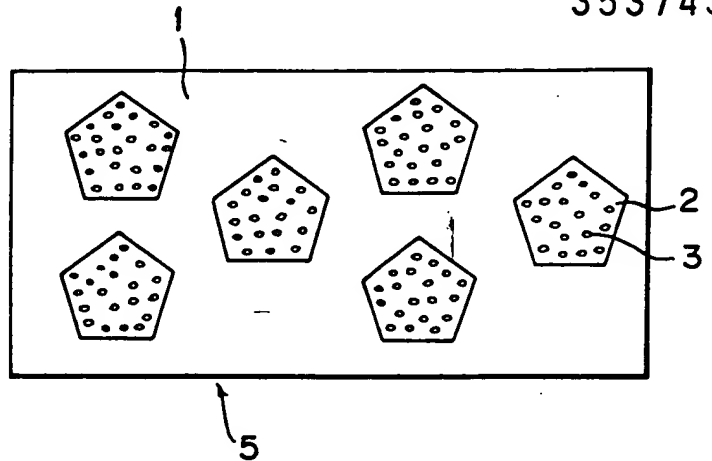


FIG. 8

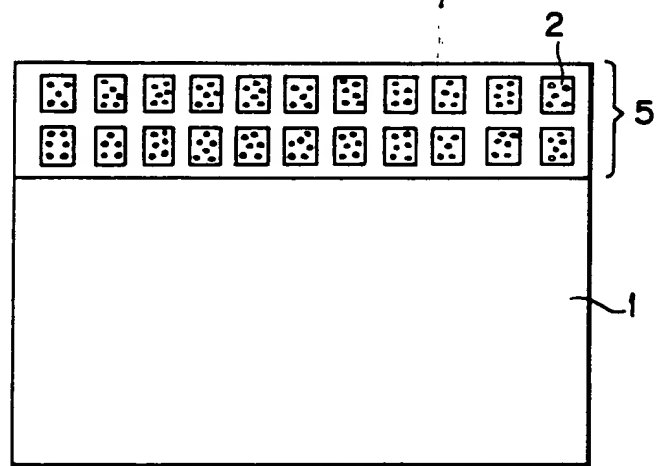


FIG. 9

